

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-509208

第7部門第1区分

(43)公表日 平成6年(1994)10月13日

(51) Int.Cl. [®]	識別記号	序内整理番号	F I
H 01 M 2/16	G	9351-4K	
B 01 J 47/12	G	8017-4G	
D 04 H 1/54	C	7199-3B	
D 06 M 14/28		7199-3B	
		7199-3B	D 06 M 14/ 28
	審査請求	未請求	予備審査請求 有 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-502106
(86) (22)出願日	平成4年(1992)7月9日
(85)翻訳文提出日	平成6年(1994)1月8日
(86)国際出願番号	PCT/GB92/01245
(87)国際公開番号	WO93/01622
(87)国際公開日	平成5年(1993)1月21日
(31)優先権主張番号	9114797.5
(32)優先日	1991年7月9日
(33)優先権主張国	イギリス(GB)
(31)優先権主張番号	9208906.9
(32)優先日	1992年4月24日
(33)優先権主張国	イギリス(GB)

(71)出願人	サイマット リミテッド イギリス国 エスエヌ2 6イーゼット ウィルトシア スウェーデン ブランブル ロード・テクノ トレーディング エス テイト 番地なし
(72)発明者	シングルトシ、レイモンド ウィリアム イギリス国 ジーエル7 5キューダブリ ュー グローセスター・シティ シレンセスター ダウン アンブニー ザ ヌック 番 地なし
(74)代理人	弁理士 恩田 博宣

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子シート

(57)【要約】

電解接置中において隔離板として特に好適に使用される高分子シートは、酸又は塩基と反応して直接的又は間接的に塩を形成することのできるアクリル酸や他のビニルモノマーと、外層表面がポリレフィン、特にポリプロピレンよりなる不織布シートの繊維とのグラフト共重合により形成される。ポリレフィンは、重合反応の結果として架橋される。その重合反応は好ましくはシートを紫外線に照射することにより開始され、その後、ビニルモノマーの適当な溶液に含浸される。

特表平6-509208 (2)

請求の範囲

1. 繊維表面と、該又は塩基と反応して塩を直接的又は間接的に形成しうるビニルモノマーとの間でグラフト重合反応により、自身に結合した基を有し、表面が架橋したポリオレフィン繊維でできた布市を備えてなる高分子シートであって、

当該シートのイオン交換能力 (I EC m eq. g⁻¹) 及び繊維の架橋した素材のゲル分率中 (G %) は、下記式を満足することを特徴とする高分子シート

$$I EC \geq 0.002G + 0.05$$

2. 前記繊維表面の素材は、ポリプロピレンである請求項1に記載されたシート

3. 前記繊維の素材は、いくらかの繊維の少なくとも大きさを通じては均質である請求項1又は2に記載されたシート。

4. 前記ビニルモノマーは、不飽和カルボン酸又はそのエスチルを含む請求項1～3のいずれかに記載されたシート。

5. 前記繊維の大きさは、30 μmよりも小さく、好ましくは10 μmよりも小さい請求項1～4のいずれかに記載されたシート。

6. アノード、カソード、多孔の電解液及び請求項1～5のいずれかに記載されたシートにより構成された電極隔離板を備えた電解装置。

7. 前記カソードは、水酸化ニッケル(II)を含み、前記アノードは、カドミウム又は金属水素化物電極を含む請求項6に記載された装置。

6. 前記装置は、船一般電池である請求項6に記載された装置。

9. 下記(a)、(b)の工程を含む高分子シートの製造方法。

(a) 表面がポリオレフィンでできた繊維から構成された不織布を、該又は塩基と反応して、直接的又は間接的に塩を形成することのできるビニルモノマーの溶液に含浸させる工程。但し、当該溶液は、布市を照射にさらす次の工程において、ほとんど見られないものである。

(b) 布市を溶液にさらすことでモノマー及び繊維の材質が共重合する原因となるのが制限されている間に、含浸された布市を紫外線照射にさらす工程。

10. 前記溶液は水を含む請求項6に記載された方法。

11. 前記ビニルモノマーは、不飽和カルボン酸又はそのエスチルを含む請求項9又は10に記載された方法。

12. 前記溶液は、前記モノマーの单一重合を抑制する成分を含有している請求項9～11のいずれかに記載された方法。

隔離板の孔を透過するのは不可能であり、その結果、溶液中において、孔を通過してイオンが移動するのは不可能である。この問題は、時として、ポリオレフィン素材を、水溶性の電解液がその素材に接するのを許容する界面活性剤で処理することにより克服される。しかしながら、そのような界面活性剤は、例えば充電及び放電サイクルの間に電解液が装置からなくなったときに、ポリオレフィン素材の表面から除去されうる。そして、その界面活性剤は、電解液が充電されたときに、その素材にはばらまらない。

この問題は、例えば電極隔離板として使用される高分子シートを形成するためには用いられたポリオレフィン素材の表面特性を修正することにより対応されてきた。その修正とは、素材の表面に、共重合の後に、ポリオレフィン素材の上に親水性、ある場合にはイオン交換特性を示す単体物質をグラフト共重合することによる。この技術は、多孔性の基材がポリエチレンにより形成された場合に実施可能であることがわかっている。そのことは、この種のグラフト共重合に適していることがわかっている。しかしながら、そのような反応がポリエチレン以外のポリオレフィン素材に企てられた場合には、グラフト反応速度が著しく低減することがわかっている。

日本国特開昭57-141862号公報(ユアサバッテリー株式会社)においては、不織布上にグラフト共重合されたビニルモノマーを含むバッテリー用の隔離板が開示されている。その繊維は、自身の表面にポリエチレン樹脂でコーティングされたポリプロピレン樹脂を含んでいる。そのような繊維は、共押出により形成される。この種の複合繊維の採用によって、ポリプロピレンで形成された隔離板と同程度の物理特性を有する隔離板の形成が許容される。しかしながら、開示された隔離板は、共押出されたポリエチレン-ポリプロピレン繊維の製造が複雑で、かつ比較的高価であるという重大な欠点を有している。

一方で、本発明は、繊維表面と、該又は塩基と反応して塩を直接又は間接的に形成可能なビニルモノマー間でのグラフト重合反応に起因した結合基を有する、表面が架橋されたポリオレフィンで構成された繊維でできた布市を含む高分子

明細書

高分子シート

本発明は、高分子シート及び高分子シートの製造方法に関する。そのシートは、水溶性の溶液に対し吸水性を有し、しかも、例えば電解液中の電極隔離板のように、イオン伝導が要求される分野において好適に用いられる。

電解バッテリのようないくつかの電解液中に用いられる隔離板は、電極表面における電極反応に関するイオン種のマイグレーションの許容が要求される。一方、いくらかのケースにおいて、ガスは、装置の電極間の隔離素材のマイグレーション(移動)のパラメータを示す。隔離板は、イオン交換樹脂によってイオン移動が起こるある特定の分野においては本質的に無孔たりうる。また、ある特定の分野においては、隔離隔離板は、多孔性であり、そのため、隔離板の孔に含浸された電解液中でイオンの移動がおこりうる。

隔離隔離板は、物理的な耐久性に対して充分に耐久性があるべきである。そのことは、隔離板の設けられた装置が振動や落下下に供された場合のように、物理的ショックにさらされた場合を含んでいる。隔離板は、時として、自身をガスが通過するのを許容することが要求される。また、隔離板の材質は、電解反応か、あるいはそのような反応の製造物のように、装置中において出くわす物質に対して化学的に安定であるべきである。

装置の電解特性を、所定の期間を経てはば一定に保持させるためには、装置の隔離板を通過してイオンが移動する能力をはば一定に保持せねばならない。多孔性の隔離板の場合においては、隔離板の材質が装置の電解液による吸水性を有するものであるべきである。隔離板の材質の電解液による吸水性は、絶対的にはば一定に保持されるべきである。

特定のポリレフィンが、隔離隔離板の製造においては用を好適なものとならしめる所定の物理的特性を有するということは明らかであろう。しかし、そのような材質においては、本質的に水溶性電解液によって吸水性を有していないという問題が生じる。それゆえ、そのような電解液は、そのような材質でできている電

特表平6-509208 (3)

子シートを提供する。そのシートのイオン交換能力 (I E C m e q. g⁻¹) 及び繊維の低植物質のゲル分散率 (G%) は、下記式を満足する。

$$I E C \geq 0.002 G + 0.005$$

上述の特性を有する高分子シートは、電極隔離板としての使用を好適にせしめる特性の組合を備える。吸水可能なシートに要求されるイオン交換能力により、その内部に含まれる電解液を通じて充分なイオン伝導が可能となる。さらに、その隔離板は、例えば電解装置の組立工程中の使用前の及び使用中の簡便に対応するだけのクリープ抵抗値、剛性、浸食抵抗及び切断抵抗を有する。その他の物理特性は、例えば使用中における樹脂状粘着の形態において、例えば隔離板のごとく電解装置中において、素材の部分のマイグレーションを回避するシートの能力を高めることができる。

本発明における高分子シートにおいて存在するイオン交換能力及び物理特性の場合は、下記においてより詳しく説明されている条件下で紫外線吸収を用いた照射を含む製造工程に起因することが見出された。特性の場合は、シート自身の点で及びそれらが製造される方法の点で充分な有益性を有する高分子シートに関連している。高分子シートのイオン交換能力は、下記に述べられる試験ルーチンに従って測定され、g⁻¹の単位で測定された。ゲル分散率は ASTM D 2765-84 に従って測定された。好ましくは、ゲル分散率は少なくとも約 5% 以上である。より好ましくは、少なくとも約 10% 以上であり、特に少なくとも約 15% 以上であることである。

また、好ましくは、前記布帛は、不織布である。

前記繊維の少なくともいくらかの表面の素材は、好ましくは例えば少なくとも約 40 重量% 以上の、より好ましくは少なくとも約 60 重量% 以上の、さらに好ましくは少なくとも約 80 重量% 以上のポリプロピレンを含んでいる。シートは、上述の機能を有するポリプロピレンを含む表面を有する繊維から構成されることがわかった。そして、それは、素早く、かつ効率的な工程によって製造される。

好ましくは、不織布が構成されている繊維の少なくともいくらかの表面の素材は、例えば少なくとも約 40 重量% 以上の、より好ましくは少なくとも約 60 重量% 以上の、さらに好ましくは少なくとも約 80 重量% 以上の素材であって、繊維の大きさを通じてほぼ均質である。ほとんど全ての繊維の素材に関する多くの応用について、繊維の大きさを通じてほぼ均質であることが望ましい。そのため、それらの繊維はポリプロピレン又は他の好適な素材のみ（必要ならば適当な添加剤を作り）により構成されている。

本発明のシートは、例えば 1 以上のポリオレフィン、あるいは 1 つのポリオレフィンであって繊維の異なる領域で異なる物理特性を有するもの等の、1 つ以上の素材から構成される繊維でできた不織布により製造されることが予定されている。例えば布帛は、ポリプロピレンの芯層を有し、ポリエチレンの表面を有する共押出された複合繊維や、あるいは並列に位置する複合繊維のように、2 種類の高分子からなる少なくともいくつかの繊維で構成することができる。複合繊維は、第 2 の素材による芯層の導入に対する第 1 の素材の部分の構造によって形成することができる。例えば、ポリエチレンの部分はポリプロピレンの芯層に対し纏結されうる。布帛は、加工あるいは添加物が原因で異なる物理特性を有する繊維を含む繊維によっても構成される。例えば繊維としては、異なる分子量や、異なる分子構造（例えばタクティシティの差により生じるもの）を有する高分子を含むものが使用されうる。

複合繊維は、不織布の全体の容積のほとんどを占めるかもしれない。あるいは、その比率は例えば約 40 重量% 以下、あるいは約 40 重量% 以下、あるいは例えば約 30 重量% 以下しかしないかもしれない。複合繊維の比率が少ない場合は、例えばポリエチレンの芯層や、低分子量の表面の場合は、布帛の繊維を相互に結合しうる。

ポリプロピレンのみからなる繊維により高分子シートが構成された場合、その物理特性は、ポリプロピレン繊維でできた不織布のそれと等しいという利点がある。その特性は、ポリプロピレン繊維でできた布帛のそれに比べて一般的には好

ましいことである。また、例えば 1 つの材質が除去される 2 つの材質の混合物により構成されらるような多孔性の高分子シートでできた繊維の特性とは大きく異なっている。さらには、本発明のシートは、2 つの共押出素材よりなる繊維の不織布により構成されたシートよりも、より簡便に、かつ安価に形成することができる。さらなる大きな利点は、本発明のシートは、共押出により形成された 1 つ以上の素材により形成された繊維よりも、その大きさにおいて、細い繊維により形成されうるということである。というのも、1 つ以上の素材が含まれた場合、別の押出工程にとつてかわるという制約がないからである。その結果、本発明のシートはポリプロピレン繊維を使用するということにより生じる利点の他にシートの構造において孔径が小さいという利点を有する。そのことにより、溶液から固体素材を沈殿化する能力が顕著に高められ、その結果、シートを通してその素材が移動するのが回避される。孔径が小さいということは、結果的な高い毛細管力により、例えば、電解装置中の隔離板としてシートが使用されたときに、電解液が孔内に保持されうるということを確実にするというさらなる利点を有する。さもなくば電解液の漏洩が起こってしまう。

好ましくは、不織布が構成されている繊維の太さは、約 30 μm よりも小さく、より好ましくは、約 10 μm よりも小さいことである。

コウルターボロメータを用いて測定された前記隔離板の孔径は、好ましくは約 80 μm よりも小さく、より好ましくは、約 45 μm よりも小さいことであり、例えば約 30 μm よりも小さいことである。そのように孔径が小さいということは、上述したような小径の繊維を使用することにより達成できる。孔径が小さい隔離板を使用することは、電解装置中において使用された場合に、例えば樹脂状粘着のような電極材質の浸透を回避する隔離板の能力が高められるという利点を有する。

2.0 kg の重りを 2.0 cm² のシートのサンプルに 2.0 mm. s⁻¹ の速度で落すさせる工程を含む DIN 53105 の試験方法により測定されたシートの厚さは、好ましくは、約 100 μm 以上であり、より好ましくは約 150 μm

以上である。また、その厚さは、好ましくは約 800 μm 以下であり、より好ましくは約 450 μm 以下である。シートが製造される方法は、上述した範囲内の液に浸さを繰り返す布帛をカレンダーがけする工程を含んでいる。その結果は、少なくとも約 5% であり、好ましくは少なくとも約 15% であり、より好ましくは少なくとも約 15% である。また、結果は約 80% 以下であり、好ましくは約 45% 以下であり、より好ましくは約 40% 以下である。カレンダーがけ工程は、布帛の素材がグラフト重合溶液と反応する前又は後に行われる。グラフト重合反応の前に布帛をカレンダーがけした場合、反応速度の増大をひき起こすことがわかった。

繊維の表面のポリプロピレンとグラフト重合するビニルモノマーは、おそらく例えば加水分解又はスルホン化を含んだ適当な処理の後、又は塩基と反応して直接的又は間接的に塩を形成することができる。上記したビニルモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート及びメチルメタクリレートのよう、それ自身の不飽和カルボン酸及びエスチルを含んでいる。使用されうる他のビニルモノマーとしては、アクリルアミド、ビニルビリジン、ビニルビロリド及びスチレン-スルホン酸が含まれる。

一方で、本発明は、アノード、カソード、多量の電解液及び上記したタイプの隔離板を含んだ電解装置を提供する。好ましくは、前記装置中のカソードは、水酸化ニッケル (II) よりなる。前記装置中のアノードを形成する材質の例としてはカドミウムが含まれる。さらには、アノードは金属水素化物電極がよい。本発明の隔離板に関する電解装置の他の型としては、鉛-酸電池のような第 2 电池も含まれる。

他面、本発明は、下記を含んだ高分子シートの製造方法を提供する。

(a) 表面がポリオレフィンでできた繊維から構成された不織布を、酸又は塩基と反応して、直接的又は間接的に塩を形成することのできるビニルモノマーの溶液に含浸させること。その溶液は、布帛を限制にさらす次の工程において、ほとんど離脱しないものである。

特表平6-509208 (4)

(b) 一方、布帛を酸素にさらすことでモノマー及び繊維の材質が共重合する原因となるのが制限されている間に、含浸された布帛を紫外線照射にさらすこと。

本発明の方法は、モノマーと繊維との間のグラフト共重合を開始する紫外線照射を用いたおかげで、高分子シートが、織続的な基礎の上に、素早く、かつ、効率的に製造されるという利点を有する。

本方法の照射工程ではほとんど発光しない溶液を使用することは、結果的に得られるシートの特性がそのシートの厚さを通してより均質なものとなるという利点を有することがわかっている。このように、シートの厚さを通してグラフト反応の程度がより均質であるため、シートを通してのイオン交換特性が改良される。このことは、布帛の孔における溶液の保持の結果として保持されるシートの透明性のために、少なくとも部分的に生じさせるということが考えられる。また、適当な溶媒を選択することによって、悪い効果の程度やビニルモノマーの試料の单一重合が低減されることがわかっている。

本発明の方法において使用される適切な溶媒は、一般的に紫外線の照射に対して透過性を有し、照射にさらされたときに抽出される原子は存在しない。また、高い特定の熱容量及び高い潜在的な気化熱を有する。さらに、繊維の繊維の系材とよく反応しない。好ましい溶媒は約50°C以上の沸点を有し、より好ましくは70°C以上である。また、溶媒の沸点は、本方法の照射工程の途中でフィルムがダメージを受ける温度よりも高くなることが望ましい。例えば、選択される溶媒の沸点は、繊維系材が溶融したり軟化したりする温度よりも低いものが望ましい。特に、好ましい溶媒は、潜在的な気化熱が約1000J・g⁻¹以上のものであり、より好ましくは約1500J・g⁻¹以上であり、さらにより好ましくは、約2000J・g⁻¹以上である。しかも／あるいは、特定の熱容量は、2.0J・g⁻¹・K⁻¹以上である。さらにより好ましくは3.0J・g⁻¹・K⁻¹以上であり、さらにより好ましくは4.0J・g⁻¹・K⁻¹以上である。特定の熱容量の値、あるいは潜在的な気化熱の値がこれらの範囲に入る場合には、

充分な程度反応しなくとも、反応中の溶媒が熱を消費させる能力を有し、その結果上記の有効性が得られるという利点を有する。特に重大なさらなる利点は、ビニルモノマーの单一重合反応による副産物の形成が制限され、そして、そのように形成された副産物が、シートの孔内に堆積されるよりもむしろ溶液中に保持されるということである。このことにより、副産物は、洗浄によりシートから素早く除去されるのが許容される。ある特定の分野においてシートが使用された場合には、抑止剤を使用することなく、汚染の問題が起こる单一重合副産物の形成の制御を達成することができる。

水は特に望ましい溶媒である。

重合反応が開始される紫外線照射は、含浸させた布帛を、例えば、ほんの15秒間だけ、あるいは5又は10秒間だけさえさらすだけでおどろくほど素早く完了する。反応後の布帛は、充分な量のグラフト反応したモノマーを含むしていることがわかっている。そのことは、ある特定の電解装置において見出されるような水溶液によって、布帛を含水可能するには充分なりうる。このことは、含浸された布帛又はモノマー溶液にさらされる前の布帛のいずれかに対し、例えば電子顕微鏡を用いることによって、グラフト共重合反応が開始されるというはばと対比される。このときの反応時間は長く、必要な程度のグラフト反応をさせるには、50分も要する。そして、この程度の反応時間の後でさえ、グラフト反応の程度は多くの応用分野においてあまりにも少なすぎる。それゆえ、そのような先行技術は、本発明の方法において継続的な加工をするには適さない。

含浸させた布帛を酸素中にさらすことが制限されうるという技術は、例えば、不活性雰囲気中で紫外線照射を実行することを含んでいる。例えば、アルゴンあるいは窒素雰囲気中である。あるいは、酸素を通さない素材のシート間に含浸された布帛をシールすることである。しかし、共重合反応を開始させるには、適当な溶媒の紫外線照射に対しシートは透過性を有する必要がある。

含浸溶液は、重合反応開始剤を含んでいることが好ましい。好ましくは、開始剤は、反応素材の1つから1つの原子量を抽出することにより、反応を開始させ

ることである。例えば、布帛繊維のポリプロピレンから水素原子を抽出することにより、高分子ラジカルを形成することである。そのような抽出が促進されることにより、高分子ラジカルは、溶液中のモノマーと関係しあうのだが、グラフト共重合された状態の形成を開始することができる。布帛繊維のポリプロピレンから原子が抽出された場合、活性化されたポリプロピレン分子が、他のポリプロピレン分子と反応し、その結果布帛のポリプロピレンが架橋するか、あるいは、共重合反応において、ビニルモノマーと反応する。好ましい開始剤の例としては、ベンゾフェノンが挙げられる。開始剤に対するビニルモノマーのモル比は、好ましくは少なくとも約50以上であり、より好ましくは少なくとも約100以上であり、特に、少なくとも約175以上であるのが望ましい。また、モル比は、約150以下が好ましく、より好ましくは約100以下であり、特に約50以下がであるのが好ましく、さらにまた、約350以下がであるのが好ましい。例えば、前記モル比は、約200であるのがよい。

含浸溶液は、ビニルモノマーの唯一重合が抑制される化合物を含んでいるのがよい。適切な抑止剤の例としては、反応媒体に溶けた鉄(II)及び錫(II)の塩が含まれる。水溶性の媒体に対して好ましい素材としては、硫酸鉄(II)が挙げられる。しかしながら、抑止剤の必要性は、例えば、ヒートシンクとして活動する能力の結果として、唯一重合反応の速度及び程度を制限することできるグラフト重合反応に関する適当な溶媒を選択することにより回避される。このことは、シート中の混合物の量を最小限に止める要請がある場合に有利である。

含浸溶液は、溶液を不織布に充分に含浸させることを確実にする界面活性剤のような反応操作を評価するための付加的な化合物や、溶液の均質性を確保するための適当な溶媒の混合物等を含む。

本発明の方法における紫外線照射の採用により、経済的に製造され、かつ、織続的な基礎の上にたった電極隔離板として、不織布が好適に使用されるのが許容される。織続的な照射工程が行われるために、含浸された布帛に対し充分なエネルギーが供給されること、そして、そのような工程において発生した熱は、ヒ

ートシンク化合物として適当な溶媒が採用されることにより、制御されうることがわかっている。

イオン交換能力の測定

約0.5gの繊のサンプルが、60°Cの1.0Mの塩酸中に2時間浸漬されることにより、酸(H⁺)の形態に転換される。そのサンプルは、洗浄水の10日がおよそ6~7の範囲になるまで、蒸留水で洗浄される。サンプルは、その後、100°Cで一定の重量(W₁)に保持される。

乾燥したサンプルは、1.00mLのポリエチレン製の容器に入れられ、約0.1Mの水酸化カリウムが1.0mLだけ正確に加えられる。サンプルを充分に浸すために、蒸留水が付加的に添加されてもよい。さらに、1.0mLの水酸化カリウムが第2のポリエチレン製の容器に入れられ、サンプルの入れられた容器に対し、同量の蒸留水が加えられる。両方の容器は、60°Cで少なくとも2時間静置される。

冷却が許容された後、各容器の中身はガラス製の三角フラスコに移される。そして、各々の中の水酸化カリウムの量は、0.1Mの塩酸により、フェノールフタレイン指示剤を用いることにより標準滴定にて決定される。

乾燥した酸(H⁺)の形態にある繊のイオン交換能力は、グラム当たりのミリ当量で測定され、下記式に従って計算される。

$$IEC = (t_1 - t_2) / 1.0 W,$$

ここで、t₁は、サンプルの入った容器からのHClの滴定値であり、t₂は、サンプルの入っていない容器からのHClの滴定値である。そして、W₁は酸(H⁺)の形態にある繊の重量である。

ポリプロピレンの不織布からなる電極隔離板の製造例は、以下に記されている。

例1

隔離板の製造

隔離板が約1.0μmの熱的に無制限に結合された单一化合物のポリプロピ

特表平6-509208 (5)

ン繊維よりなるポリプロピレンの不織布は、名目上の厚さは230 μm であり、重量は約40 g. m^{-2} であった。

12 cm \times 12 cmの寸法を有する布帛片は、下記の構成よりなる溶液中に浸漬されることによって含浸された（供試は重量%）。

アクリル酸	20. 0%
ベンゾフェノン	0. 5%
硫酸銅 (II)	0. 1%
界面活性剤 (Lutensol ON 70) (販売:商品名)	0. 5%
メトキシエタノール	12. 5%
水	68. 4%

含浸された布帛は、投光的に明確なポリエスチレンフィルム（厚さ7.5 μm ）の2つの層の間に配置された。ラミネートは、空気や過度の溶液を構成層間から追い出すべく一対のニップローラーを通過した。

ラミネートは、物理的に支持されるようにポリエチレン膜に入れられ、その縁はシールされた。シールされた縁は、その後0. 3 m. min^{-1} の速度で（シートの素材が約2.0秒間照射されるように）互いに平行に配置された2つの中圧水銀蒸気ランプ間を通過した。各ランプは120 W. cm^{-1} の出力を有し、10 cm幅の平行光線を放った。各ランプと含浸された布帛との距離は8. 5 cmであった。

照射の後において、布帛は、接着及びポリエスチレンフィルムの層から除去された。そして、それはその後、水中で洗浄され、次にメタノール中で洗浄され、未反応化合物や、形成された單一重合したアクリル酸が除去された。布帛はその後80°Cの5重量%の水酸化カリウム中で2日間処理され、最終的な少量の單一重合したアクリル酸が除去された。布帛はその後、最終的に水で洗浄され、105°Cで30分間乾燥された。

隔離板素材の特性

グラフト反応した隔離板素材の特性が、以下に記されている。そして、下記の

0 μm で、重量が60 g. m^{-2} のものが採用された。布帛は、その厚さを約2.0 μm にすべくカレンダーがけが施された。

ロール状の布帛の端は、商業露圧気中の室内に位置された周囲に布を有するローラを通過することによって下記の構成を有する溶液（重量%）に含浸された。

そのため、前記布帛は、溶液中を通過した。

アクリル酸	30. 0%
ベンゾフェノン	0. 25%
界面活性剤 (Lutensol ON 70) (販売:商品名)	0. 5%

含浸された布帛は、未だ商業露圧気中において、1. 0 m. min^{-1} の速度で

（シートの素材が約0.6秒間照射されるように）その室の各側部において、互いに平行に配置された2つの中圧水銀蒸気ランプ間を通過した。その時点では室の壁は液滴でできていた。各ランプは120 W. cm^{-1} の出力を有し、10 cm幅の平行光線を放った。

布帛は、その後脱イオン水で洗浄され、未反応化合物が除去され、95°Cのエアーブラン中で2分間乾燥された。

隔離板素材の特性

グラフト反応した隔離板素材の特性が、以下に記されている。そして、下記の開始素材たるポリプロピレン布帛の特性と比較されている。

	グラフト反応前	グラフト反応後
イオン交換能力 (m.e.q. g^{-1})	0	0. 48
ゲル分散率 (%)	0	33
(ASTM D 2765-84)		
機械方向の引張強度 (N. m^{-1})	3140 \pm 50	3660 \pm 175
(ASTM D 882)		
機械方向の伸度 (%)	9.3 \pm 0	7.8 \pm 0
(ASTM D 882)		

開始素材たるポリプロピレン布帛の特性と比較されている。

	グラフト反応前	グラフト反応後
イオン交換能力 (m.e.q. g^{-1})	0	1. 0
ゲル分散率 (%)	0	80
(ASTM D 2765-84)		
機械方向の引張強度 (N. m^{-1})	2400 \pm 17	2800 \pm 175
(ASTM D 882)		
機械方向の伸度 (%)	7.2 \pm 1.0	6.3. 5 \pm 1.0
(ASTM D 882)		
電解液移動速度 (時間)	80秒6000秒	80秒6000秒
(30重量%KOH) (DIN 53924-78) (ms)	0 0	30 70
電解液吸収 (%)	含浸せず	184
(AD 447301 米国エアフォースマニュアル)		
電気抵抗 (オーム cm^2)	含浸せず	0. 042
(AD 447301 米国エアフォースマニュアル)		

上述の特性は、アクリル酸がポリプロピレン布帛素材にグラフト反応したことにより、布帛は含浸可なり、そのため、水溶性の電解質を含む電解液中ににおいて使用するに好適となったことを示している。

さらなるテストにおいては、隔離板は、40重量%の水酸化カリウム中に71°Cで21日間貯蔵された。そして、上述された特性についてはさほど変化はなかった。このことは、ポリプロピレン不織布のグラフト反応により付与された含浸性は、永久的であることを示している。

例2

隔離板の製造

熱的に無制限に結合された單一化合物の、繊維径が5~10 μm の範囲内にあるポリプロピレン繊維よりなるポリプロピレンの不織布は、名目上の厚さが3.3

電解液移動速度 (時間)	60秒6000秒	60秒6000秒
(30重量%KOH) (DIN 53924-78) (ms)	0 0	30 70
電解液吸収 (%)	含浸せず	350
(AD 447301 米国エアフォースマニュアル)		
電気抵抗 (オーム cm^2)	含浸せず	0. 070
(AD 447301 米国エアフォースマニュアル)		

例3

ポリプロピレン/ポリエチレンの複合繊維よりなる不織布（厚さ14.5 μm 、基本重量60 g. m^{-2} ）が、上記例2で記した装置を用いることにより、下記の構成を有する溶液中に含浸された。

アクリル酸	30. 0%
ベンゾフェノン	0. 5%
界面活性剤 (Lutensol ON 70) (販売:商品名)	0. 5%
水	68. 0%
(AD 447301 米国エアフォースマニュアル)	

グラフト反応した隔離板素材の特性が、以下に記されている。そして、下記の開始素材たるポリプロピレン布帛の特性と比較されている。

	グラフト反応前	グラフト反応後
イオン交換能力 (m.e.q. g^{-1})	0	0. 587
ゲル分散率 (%)	0	45. 7
(ASTM D 2765-84)		
機械方向の引張強度 (N. m^{-1})	3512 \pm 100	4706 \pm 75
(ASTM D 882)		
機械方向の伸度 (%)	27. 6 \pm 3. 9	26. 9 \pm 1
(ASTM D 882)		
電解液移動速度 (時間)	60秒6000秒	60秒6000秒
(30重量%KOH) (DIN 53924-78) (ms)	0 0	25 60

特表平6-509208 (6)

補正書の写し (翻訳文) 提出書 (特許法第184条の8)

平成6年1月6日

特許庁長官 殿

1. 特許出願の表示

PCT/GB92/01245

2. 発明の名称

高分子シート

3. 特許出願人

住所 イギリス国
 エスエス2 6イーゼット
 ウィルトシア
 スウインドン
 ブランブル ロード
 テクノ トレーディング エステイト 番地なし
 名 称 サイマット リミテッド
 国籍 イギリス国

4. 代理人

住所 〒500 岐阜市大宮町2丁目12番地の1
 TEL<0582>65-1810 (代表)
 ファックス専用<0582>66-1339
 氏名 6875 弁理士 恩田博宣



5. 補正書の提出年月日

1993年9月15日



6. 添付書類の目録

(1) 補正書の写し (翻訳文)

1 通

1. 繊維表面と、既又は基と反応して塗を直接的又は間接的につ成しうるビニルモノマーとの間でグラフト重合反応により、自身に結合した基を有し、表面が処理したポリオレフィン繊維でできた布帛を備えてなる高分子シートであって、

当該シートのイオン交換能力 (IEC: meq/g) 及びゲル分散率 (G%) は、下記式を満足することを特徴とする高分子シート。

$$IEC \geq 0.002G + 0.05$$

2. 前記繊維表面の素材は、ポリプロピレンである請求項1に記載されたシート

3. 前記繊維の素材は、いくらかの繊維の少なくとも大きさを通じては均質である請求項1又は2に記載されたシート。

4. 前記ビニルモノマーは、不飽和カルボン酸又はそのエステルを含む請求項1～3のいずれかに記載されたシート。

5. 前記繊維の太さは、3.0 μmよりも小さく、好みくは1.0 μmよりも小さい請求項1～4のいずれかに記載されたシート。

6. アノード、カソード、多量の電解液及び請求項1～5のいずれかに記載されたシートにより構成された電解隔離板を備えた電解装置。

7. 前記カソードは、水酸化ニッケル (II) を含み、前記アノードは、カドミウム又は金属水素化物電極を含む請求項6に記載された装置。

8. 前記装置は、船-酸電池である請求項8に記載された装置。

9. 下記(a)、(b)の工程を含む高分子シートの製造方法。

(a) 表面がポリオレフィンでできた繊維から構成された不織布を、既又は塗基と反応して、直接的又は間接的につ成すことのできるビニルモノマーの溶液に含浸させる工程。但し、当該溶液は、紫外線照射に対して透光性を有するものであり、布帛を照射にさらす次の工程において、ほとんど蒸発しないものである。

(b) 布帛を溶液にさらすことでモノマー及び繊維の材質が共重合する原因となるのが制限されている間に、含浸された布帛を紫外線照射にさらす工程。

10. 前記溶液は水を含む請求項8に記載された方法。

11. 前記ビニルモノマーは、不飽和カルボン酸又はそのエステルを含む請求項9又は10に記載された方法。

12. 前記方法は、従来的に行われる請求項9～11のいずれかに記載された方法。

13. 前記溶液は、前記モノマーの單一重合を抑止する成分を含有している請求項9～12のいずれかに記載された方法。

14. 繊維の太さは3.0 μm以下であり、好みくは1.0 μm以下である請求項9～13のいずれかに記載された方法。

IN DOCUMENTS REFERENCED TO OR RELATED TO THE DOCUMENTS, WITH INDICATION, WHERE APPROPRIATE, OF THE RELATED PAGE(S)		CONTINUED FROM THE SECOND SHEET	CONTINUATION APPENDIX B
Category	Character of Document, with indication, where appropriate, of the related page(s)	Comments to Other Pro	Comments to Other Pro
X	EP,A,0 Z21 615 (YARDNEY CORP.) 13 May 1987 see page 1, paragraph 2; claims 1,2,5		1,3-7
X	US,A,6 024 767 (NAMIKU KUDO) 18 June 1991 see column 4; example 1 see column 2, line 64 - column 3, line 7 see column 3, line 20 - line 32 -----		1,3-6
X	DATABASE VPI Ltd Dovehouse Publications Ltd., London, GB; AI 88-195573 & JP,A,53 135 432 (JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH) 7 June 1988 see abstract. -----		1,3,4
A	US,A,3 341 368 (RUSSELL BATES KODOKO) 12 September 1967 see column 4, line 23 - line 27; claim 27		1,6

中華書局影印

GB 9201245
SA 61098

This covers the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International search report. The numbers are as contained in the European Patent Office EPO file no. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 30/10/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent Family (number(s))	Publication date
EP-A-0221645	13-05-87	JP-A- 62076252	08-04-87
US-A-5024747	18-06-91	None	
US-A-3341366		SE-A- 559486 CH-A- 461462 DE-A, B- 1570681 FR-A- 1452148 GB-A- 10879 NL- 6510989 HU- 3642225	16-12-65 12-03-70 21-02-66 06-05-68

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6
 H 01 M 10/06
 10/24
 10/30
 // D 06 M 101:20

識別記号 庁内整理番号 F I
 Z 7141-4K
 7141-4K
 Z 7141-4K

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
 DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, N
 L, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM
 GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AT
 AU, BB, BG, BR, CA, CH, CS, DE,
 DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, L
 K, LU, MG, MN, MW, NL, NO, PL, RO
 RU, SD, SE, US

(72) 発明者 クック、ジョン アンソニー
 イギリス国 エスエヌ7 7イーエヌ フ
 ァーリングドン オーチャード ヒル ピー
 チ クローズ 18

(72) 発明者 ガーガン、ケネス
 イギリス国 エスエヌ1 5デュー ス
 ウィンドン テオポールド ストリート

16

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)8月12日

【公表番号】特表平6-509208

【公表日】平成6年(1994)10月13日

【年通号数】

【出願番号】特願平5-502106

【国際特許分類第6版】

H01M 2/16

B01J 47/12

D04H 1/54

D06M 14/28

H01M 10/06

10/24

10/30

// D06M 101:20

【F I】

H01M 2/16 G 9351-4K

B01J 47/12 G 9538-4D

D04H 1/54 C 7633-3B

D06M 14/28 7633-3B

H01M 10/06 Z 7141-4K

10/24 7141-4K

10/30 Z 7141-4K

D06M 14/28 7633-3B

特許出願特許書
平成 0年 2月 7日
特許庁審査課 部 井 伸 光 殿

1. 事件の表示
PCT/GB92/01245
平成5年特許第502106号

2. 初正をする者
事件との関係: 特許出願人
住所: イギリス国 ケンブリッジ 6 イーゼット ウィル・シア
(出 0) スウンドン ブランブル コード テクノ トレーディング
エスティート 他地なし
氏名: サイフット リミテッド
(出 0) 代表者: アール. グリュー, シングルトン
国籍: イギリス国

3. 代理人
住所: 〒500 岐阜市大宮町2丁目12番地の1
TEL: 058 (265) - 1810 (代表)
ファックス専用 058 (266) - 1339
氏名: 6875 井理士 伸光

4. 初正の対象
(1) 求査の範囲

5. 初正の内容
(1) 求査の範囲の記載を別紙のとおり補正する。

「請求の範囲」

1. 表面が架橋されたポリオレフィンからなる繊維から形成された布帛を含む高分子シートであって、前記繊維の少なくとも40重量%の表面は、ポリプロピレンからなり、前記表面は、同繊維表面と、該あるいは該繊維との反応によって直接的あるいは間接的に塗を形成し得るビニルモノマーとのグラフト重合反応によりその表面に結合した塗を有し、それにより、反応生成物がイオン交換材料として機能し、同シートのイオン交換能力 (IEC m.e.u. g⁻¹) 及び架橋したシート材のケル文酸率 (0%) は、以下の式を満足し。

$$IEC \geq 0.002G + 0.05$$

前記表面は、前記布帛がビニルモノマーの含浸溶液を含んだ状態にて、紫外線照射によって前記グラフト重合反応を開始することによって形成される高分子シート。

2. 前記シートの機械的強度は、(a) グラフト重合反応前の布帛の機械的強度より大きく、あるいは(b) 40重量%の水酸化カリウム中に7.1℃、21日間保存されることによってほとんど影響を受けず、あるいは(a) 及び(b) の双方の状態である、請求項1に記載のシート。

3. 前記繊維の全ての表面の素材は、ポリプロピレンからなる請求項1あるいは2に記載のシート。

4. 前記繊維の素材は、繊維の少なくとも一部の大きさにわたってほぼ均一である請求項1乃至3のいずれか1項に記載のシート。

5. 前記ビニルモノマーは、エチレン不飽和カルボン酸あるいはそのエステルからなる濃度1%乃至4%のいずれか1項に記載のシート。

6. 前記繊維の大きさは3.0μmよりも小さく、好みしくは1.0μmよりも大きい請求項1乃至5のいずれか1項に記載のシート。

7. アノード、カソード、所定量の電解液及び請求項1乃至6のいずれか1項に記載のシートによって構成された電極隔壁板を備えた電解装置。

8. 前記装置は、前記電解池である請求項7に記載の装置。

10. (a) 表面がポリオレフィンからなる繊維から形成された不織布を、該あるいは塗布して、直接的あるいは間接的に塗を形成しうるビニルモノマー溶液に含浸させた工程と、それにより反応生成物がイオン交換材料として機能することと、前記溶液が、同布帛を用いてさらに次回においてほとんど蒸発しないものであることと。

(b) 布帛がビニルモノマーの含浸溶液を含んだ状態、かつ同布帛が熱気にさらされることを最小限に抑えた状態にて、含浸された布帛を紫外線照射にさらして、モノマー及び繊維素材の共重合を引き起こす工程とを備える高分子シートの製造方法。

11. 前記溶液は水を含む請求項10に記載の方法。

12. 前記ビニルモノマーは、エチレン不飽和カルボン酸又はそのエステルを含む請求項1あるいは2に記載の方法。

13. 前記官能基は、前記モノマーの重合反応を抑制する成分を含有する請求項10乃至12のいずれか1項に記載の方法。

14. 前記布帛の厚さを減少させるために、同布帛をカッティングする工程を含む請求項10乃至13のいずれか1項に記載の方法。